

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L12: Entry 1 of 1

File: DWPI

Apr 11, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-175579
DERWENT-WEEK: 200001
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface treatment of titanium@ bolt or nut - comprises surface treating in mixed gas atmos. at specific temp. to form surface-hardened layer

PATENT-ASSIGNEE: NKK CORP (NIKN)

PRIORITY-DATA: 1993JP-0245196 (September 30, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07097676 A	April 11, 1995		010	C23C008/16
JP 2982579 B2	November 22, 1999		010	C23C008/20

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 07097676A	September 30, 1993	1993JP-0245196	
JP 2982579B2	September 30, 1993	1993JP-0245196	
JP 2982579B2		JP 7097676	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C22 C 14/00; C23 C 8/16; C23 C 8/20; C23 C 8/24; C23 C 8/28; C23 C 8/30;
C23 C 8/74

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07097676A

BASIC-ABSTRACT:

Ti Bolt or nut is surface-treated by heat-treating it in a mixed gas atmos. of at least one of CO₂ and N₂, and at least one of Ar and He, or CO₂ and N₂, or N₂ gas atmos. at temps. up to 700 deg.C to form a surface-hardened layer.

USE/ADVANTAGE - For forming surface layer on Ti bolt or nut, capable of preventing seizure in relatively low temps., and obtaining large axial force.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07097676A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

DERWENT-CLASS: M14
CPI-CODES: M13-D03A;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-097676**(43)Date of publication of application : **11.04.1995**

(51)Int.Cl. **C23C 8/16**
 C22C 14/00
 C23C 8/20
 C23C 8/24
 C23C 8/28

(21)Application number : **05-245196**(71)Applicant : **NKK CORP**(22)Date of filing : **30.09.1993**(72)Inventor : **FUKAI HIDEAKI**
OUCHI CHIAKI

(54) SURFACE TREATING METHOD OF TITANIUM-MADE BOLT OR NUT**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a surface treating method of titanium-made bolts or nuts capable of preventing burning and forming a surface layer obtainable in large axial force with a small number of processes even at a relatively low temp.

CONSTITUTION: A surface hardened layer is formed on the titanium-made bolts or nuts by heating in a gaseous mixture atmosphere of one or more kind of CO₂ and N₂ with one or more kind of Ar and He, in a gaseous mixture atmosphere of CO₂ with N₂ or in gaseous nitrogen atmosphere at >700°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2982579

[Date of registration] 24.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment method of the bolt made from titanium, or a nut.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thing made from titanium is conventionally developed from a viewpoint of the outstanding corrosion resistance from which a bolt and a nut serve as mitigation or maintenance-free one of a weight in recent years although the thing made from steel is generally used. However, titanium material tends [very] to be burn, and in order to improve this, a certain surface treatment is needed. Moreover, titanium material must enlarge bolting torque compared with the former, in order for Young's modulus to obtain axial tension equivalent to the thing made from conventional steel compared with steel for a low reason. When bolting torque is enlarged, it is much more easy to produce seizure, and the seizure prevention by surface treatment etc. is required also of the point.

[0003] Now, there are the PVD (Physical Vapor Deposition) method, the CVD (Chemical Vapor Deposition) method, etc. which are represented by ion plating in the surface treatment method applied to titanium material.

[0004] Moreover, after processing the screw section into predetermined granularity as proposed in JP,61-184290,A as a seizure preventing method of the screw section in titanium or titanium-alloy material, and making a processing side generate an oxidizing zone, there is a method of preventing the seizure of the screw section by forming in this layer front face the lubricous coat which consists of molybdenum disulfide and an epoxy resin.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Comparatively [with long (2) processing times limited to the : (1) batch-processing method] as a common fault in the surface treatment method of above-mentioned titanium, it is mentioned to the top where (3) installation costs from which a hardening layer deep from a front face is not obtained are high that surface treatment costs become expensive as a result more than (4) with many man days etc. Moreover, although application of a hard-chrome-plating method etc. is also considered, when this is applied to titanium, a hardening layer is thin and it has the problem at endurance or safety. Furthermore, such plating has low adhesion with a titanium base, and when it applies to a member with a sliding portion like a bolt or a nut, a surface lining is destroyed in a sliding portion, a titanium front face appears, and it produces seizure.

[0006] In the case of the method proposed by JP,61-184290,A mentioned above on the other hand, the titanium material of difficulty processability will have to be processed to predetermined granularity, and a man day will become it with many expensive things. Furthermore, in lubricant like molybdenum disulfide, when exposed outdoors to a rainstorm, un-arranging [that lubricant is exhausted gradually and a lubricous effect is lost] arises.

[0007] Moreover, invention-in-this-application persons are already CaCO₃. The surface treatment of the titanium material by the pack process using powder is proposed (JP,63-195258,A). This method has the advantage from which very high surface hardness and a deep hardening layer are obtained by short-time processing as compared with the above-mentioned conventional method. However, (1) surface-treatment temperature is CaCO₃. (2) CaCO₃ limited to 898 degrees C or more which is a powdered decomposition temperature In order to pack powder, it has a fault, like a man day increases.

[0008] This invention is made in view of this situation, and even if it is moreover low temperature comparatively at a few process, it aims at offering the surface treatment method of the bolt made from titanium which can form the surface layer from which seizure can be prevented and big axial tension is obtained, or a nut.

[0009]

[Means for Solving the Problem and its Function] The invention in this application is CO₂ about the bolt made from titanium, or a nut, in order to solve the above-mentioned technical problem. Or the surface treatment method of the bolt made from titanium characterized by heat-treating under the environment containing nitrogen and a nut is offered. Thereby, the deep hard facing layer in which oxygen and carbon, or nitrogen dissolved can be obtained.

[0010] In this case, CO₂ It is returned on the front face of titanium material, and works as oxygen and a carbon source. Oxygen and carbon all show remarkable dissolution hardenability to titanium material. Since the degree of dissolution is high enough, and both elements are invaded type elements and oxygen and carbon have the remarkably quick diffusion rate in the bi-phase of alpha region of titanium material, and beta region, also in which temperature region of alpha region and beta region, high surface hardness and a deep hardening layer will be remarkably obtained by short-time processing as compared with a conventional method. And since it is formation of the hard facing layer by diffusion of oxygen and carbon, this hardening layer is excellent in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the peeling resistance. For this reason, an effect is in seizure prevention in a sliding portion like the screw section. Moreover, dissolution hardenability is shown to titanium material like oxygen or carbon, the hard facing layer is also burn, and nitrogen also has the effect of prevention.

[0011] The environment of heat-treatment is CO₂. And N₂ They are one or more sorts of mixed-gas environment, or CO₂ among one or more sorts, and Ar and helium inside. N₂ Mixed-gas environment or N₂ It is desirable that it is gas environment. To titanium material, Ar and helium gas are inactive and are CO₂. A partial pressure is lowered and it is CO₂. The superfluous oxidization of titanium material to depend is prevented, the bolt after surface treatment and the surface dry area of a nut are prevented, and the yield fall as a product is suppressed. Moreover, N₂ It is CO₂, although it reacts with titanium and a precise nitrated case is formed. The front face of titanium material is not damaged like. That is, these Ar, helium, and N₂ Component composition of mixed gas does not affect a surface dry area, but is CO₂. A division ratio mainly affects a hard facing property and a surface dry area. For this reason, in surface dry-area prevention for suppressing the yield fall of the product after surface hardening, it is CO₂. It is required to control a division ratio within fixed limits, and it is desirable to make this value or less into 1/2.

[0012] Although especially gas ** in the case of heat-treatment is not limited, it is desirable that it is below 1.5x10⁵ Pa. This is because it is the total pressure which can be operated safely in consideration of pressure-proofing of the heating furnace to be used.

[0013] As environment of heat-treatment, the fused salt containing nitrogen is also the point which forms the hardening layer of a nitride, and is effective in the front face of titanium material. CO₂ In processing in the environment to include, heat-treatment is titanium material and CO₂. It is activated, and it carries out in order to promote the reaction between these. Therefore, it is CO₂, so that it is high temperature. Decomposition of gas arises quickly, and since the diffusion rate in the inside of the titanium of oxygen and carbon also becomes quick collectively, a deep hardening layer can be obtained. If it aims at preventing seizure and obtaining high axial tension, it will be desirable to form 500 or more hardening layers a depth of 5 micrometers or more with Vickers hardness by hardening processing of less than 10 hours practical, and it will be required from such a viewpoint that heating temperature should be 700 degrees C or more. Moreover, also in the processing under nitrogen gas environment, heating is performed at the well which promotes a reaction with titanium material, a hardening layer with the deeper elevated temperature is obtained similarly, and it is similarly required from a viewpoint of practical hard facing layer thickness that heating temperature should be 700 degrees C or more.

[0014] Moreover, it is also possible to use the fused salt containing nitrogen like [as a source of supply of nitrogen] a cyanic-acid lithium as mentioned above, also in this case, heat-treatment promotes a reaction with titanium material, and a hardening layer with the deeper elevated temperature is obtained. In this case, it is required from a viewpoint of practical hard facing layer thickness that heating temperature should be made into 550 degrees C or more.

[0015] Although an airtight common high heat treating furnace (a pit furnace and tubular furnace) or the industrial furnace used for the carburization and nitriding treatment of steel can be used on the occasion of heat treatment of the invention in this application, it is possible for it not to be limited to these and to use various furnaces.

[0016] the inside of the pit furnace mentioned above when the example of heat-treatment was given, a tubular furnace, or industrial **** -- the bolt made from titanium -- and -- N₂ [or] which does not start the surface dry area of inactive gas or titanium material to titanium, such as Ar and helium, probably before [after inserting a nut] a temperature up After blowing in continuously and purging the inside of a furnace, it heat-treats by changing and carrying out a temperature up to the mixed gas controlled by the predetermined partial-pressure-of-gas ratio. Thereby, a hard facing layer is formed. after heat-hardening processing and processing material -- furnace cooling -- or it quenches

[0017] The hard facing mechanism of titanium material [in / the example of the invention in this application / as mentioned above] is CO₂ in a controlled atmosphere. Gas is returned on a titanium front face, and it decomposes into oxygen and carbon, and is based on the hard facing by that these are spread from a titanium front face and the front face of titanium material hardens by solid solution hardening, or nitrogen. Therefore, there are no restrictions of processing temperature and processing at impossible 898 degrees C or less is attained in the pack process mentioned above.

[0018] Although it becomes possible to be fully able to prevent seizure and to obtain high axial tension by big torque also with this heat-treatment, in order to make bolting by still bigger torque possible to obtain higher axial tension, it is desirable to give coating by the fluoro-resin after heat treatment. It is because friction in the front face of a bolt and a nut is suppressed by coating by the fluoro-resin, lubrication becomes good and the seizure prevention effect becomes large further.

[0019] In addition, the target titanium material names pure titanium and a titanium alloy generically, and the restrictions by the principle top alloy of this invention do not have the surface treatment method concerning this invention. Moreover, the surface treatment method of this invention can be applied also to the bolt made from titanium material or nut manufactured through what manufacture method. That is, the same effect can be acquired even if direct net-shape fabrication is carried out with the thing which carried out forging-machine processing of the ingot material, or powder-metallurgy processing. Furthermore, it is not based on the size of a bolt or a nut, but the same effect is acquired. Thus, it is also the big feature of the invention in this application that there is no limit by the kind and process of a titanium alloy which constitute the bolt or nut with which the patent of the invention in this application is applied.

[0020]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. Here, the nut which suits the bolt of M14 was produced with the prime powder mixing method (how to mix pure titanium powder and master alloy powder, fabricate this powder, and sinter the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

postforming object), using a Ti-6%aluminum-4%V alloy as titanium material. the compacting pressure in the case of sample production -- 5.0 ton/cm2 ***** -- sintering was performed by heating at 1250 degrees C in the vacuum of 10-5Torr order for 4 hours Moreover, the bolt of M14 was produced from the rolled stock by cutting.

[0021] Surface hardening was performed using the tubular furnace. This furnace is CO₂, and Ar, helium and N₂. It is possible to use mixed gas and the attached gas analyser analyzed gas concentration.

[0022] The torque examination shown in drawing 1 estimated seizure prevention. This examination sticks a strain gage 2 on a bolt 1, binds a nut 3 tight in a bolt 1 with predetermined torque, and computes axial tension from the distorted value and distorted Young's modulus which were measured from the strain gage 2. In addition, the dummy block 4 was made to intervene between Porto 1 and a nut 3. In this case, it judged from the torque-distorted diagram and asked for the axial tension at the time of torque 15 kg-m. Moreover, after removing a nut, the existence of seizure was investigated by surface observation of a bolt and a nut.

[0023] Next, the result which experimented by changing various heat treatment conditions is explained. The gas used for the experiment is CO₂, and Ar, helium and N₂. Total pressure and CO₂ A partial-pressure-of-gas ratio and N₂ A partial-pressure-of-gas ratio and processing temperature were controlled. About such processing material, measurement of a torque coefficient and seizure evaluation were performed.

[0024] (Example 1) They are 1x10⁵ Pa and CO₂ about total pressure. The partial-pressure-of-gas ratio was set as one fifth, furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 500 degrees C - 1000 degrees C, and the sample was produced. Here, fluororesin coating was not performed. Then, the torque examination was performed and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 1 and drawing 2.

[0025]

[Table 1]

混 合 ガ ス	表面処理の有無		加熱温度 (℃)	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き 付き
	ボルト	ナット					
CO ₂ + A r	○		500	15	1490	0.72	あり
CO ₂ + N ₂		○	500	15	1510	0.71	あり
CO ₂ + H e	○		550	15	1670	0.64	あり
CO ₂ + A r + N ₂ + H e	○	○	600	15	1780	0.60	あり
CO ₂ + A r	○		650	15	1780	0.60	あり
CO ₂ + A r	○		700	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + A r	○	○	700	15	2280	0.47	なし
CO ₂ + N ₂	○		700	15	2190	0.49	なし
CO ₂ + A r + N ₂	○		700	15	2440	0.44	なし
CO ₂ + A r	○		800	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + A r		○	800	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + N ₂	○		800	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + H e	○		800	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + A r	○		900	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + A r	○	○	900	15	2680	0.40	なし
CO ₂ + N ₂	○		900	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + A r + N ₂	○		900	15	2440	0.44	なし
CO ₂ + A r	○		1000	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + A r		○	1000	15	2440	0.44	なし
CO ₂ + A r + N ₂	○		1000	15	2490	0.43	なし

[0026] When heating temperature was 700 degrees C or more so that clearly from these results, the torque coefficient was low, and big axial tension was obtained, and generating of seizure was not accepted, either. However, heating temperature needed torque big in order to obtain axial tension equivalent to the case where a torque coefficient is high to a low case, and it is 700 degrees C or more from 700 degrees C, and generating of seizure was accepted with torque equivalent to the case of 700 degrees C or more.

[0027] (Example 2) Total pressure is set as 1x10⁵ Pa, and it is CO₂. The partial-pressure-of-gas ratio was changed with 1 / 50 - 2/3, furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 800 degrees C, and the sample was produced. Here, fluororesin coating was not performed. Then, the torque examination was performed and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 2 and drawing 3.

[0028]

[Table 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

混 合 ガ ス	表面処理の有無		CO ₂ ガ ス 分 圧 比	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き 付き
	ボルト	ナット					
CO ₂ + Ar	○		1/50	15	2180	0.49	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/50	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + Ar + N ₂	○		1/50	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar	○		1/20	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + He		○	1/20	15	2280	0.47	なし
CO ₂ + Ar + He	○	○	1/20	15	2330	0.46	なし
CO ₂ + Ar	○		1/10	15	2680	0.40	なし
CO ₂ + Ar		○	1/10	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + He	○		1/10	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar	○		1/5	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar		○	1/5	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/5	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar		○	1/3	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/3	15	2680	0.40	なし
CO ₂ + Ar	○		1/2	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar		○	1/2	15	2190	0.49	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/2	15	2090	0.49	なし
CO ₂ + Ar	○	○	3/5	15	1470	0.73	あり
CO ₂ + Ar	○		3/5	15	1510	0.71	あり
CO ₂ + He	○		2/3	15	1450	0.74	あり
CO ₂ + N ₂	○		2/3	15	1430	0.75	あり

[0029] It is CO₂ so that clearly from these results. Hardening layer with a partial-pressure-of-gas ratio sufficient also by 1/50 was obtained, the torque coefficient was low, and it was checked that an effect is in seizure prevention. However, CO₂ When a partial-pressure-of-gas ratio exceeded one half, the front face was ruined with oxidization, and seizure arose. [a smooth nut]

[0030] (Example 3) They are 1x10⁵ Pa and CO₂ about total pressure. Partial-pressure-of-gas ratios are one fifth of CO₂. In Ar gas environment containing gas, furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 800 degrees C, and after that, fluororesin coating was performed and it considered as the sample. And the torque examination was performed and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 3.

[0031]

[Table 3]

混 合 ガ ス	表面処理の有無		coating	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
CO ₂ + Ar	○		なし	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar	○		あり	15	2820	0.38	なし
CO ₂ + Ar		○	なし	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + Ar		○	あり	15	2900	0.37	なし
CO ₂ + N ₂	○		なし	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + N ₂	○		あり	15	2750	0.39	なし
CO ₂ + Ar	○	○	なし	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar	○	○	あり	15	2750	0.39	なし

[0032] The torque coefficient became still smaller by fluororesin coating, big axial tension came to be obtained as compared with the case where he has no coating, and generating of seizure was not accepted, either, so that clearly from this result.

[0033] (Example 4) Total pressure is set to 1x10⁵ Pa, and it is N₂. A partial-pressure-of-gas ratio is two thirds of N₂. It was set as Ar gas or helium gas environment containing gas, and furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 400-1000 degrees C, and the sample was produced. Here, fluororesin coating was not performed. Then, the torque examination was

THIS PAGE BLANK (USPTO)

performed and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 4 and drawing 4.

[0034]

[Table 4]

混合ガス	表面処理の有無		加熱温度 (℃)	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
N ₂ + A r	○		400	15	1390	0.77	あり
N ₂ + H e		○	400	15	1400	0.77	あり
N ₂ + A r	○		500	15	1490	0.72	あり
N ₂ + A r	○	○	500	15	1450	0.74	あり
N ₂ + A r	○		600	15	1490	0.72	なし
N ₂ + A r	○	○	600	15	1490	0.72	なし
N ₂ + A r	○		700	15	2140	0.50	なし
N ₂ + H e		○	700	15	2180	0.49	なし
N ₂ + H e	○		800	15	2230	0.48	なし
N ₂ + A r	○		800	15	2280	0.47	なし
N ₂ + A r	○		900	15	2280	0.47	なし
N ₂	○	○	1000	15	2280	0.47	なし

[0035] When heating temperature was 700 degrees C or more so that clearly from these results, the torque coefficient was low, and big axial tension was obtained, and generating of seizure was not accepted, either. However, when heating temperature is lower than 700 degrees C, a torque coefficient is high, and big torque is needed in order to obtain axial tension equivalent to the case where it is 700 degrees C or more. Generating of seizure was accepted with torque equivalent to the case of 700 more degrees C or more.

[0036] (Example 5) Total pressure is set to 1x10⁵ Pa, and it is N₂. The partial-pressure-of-gas ratio was set as 1 / 5 - 5/5, furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 700 degrees C, and the sample was produced. Here, fluororesin coating was not performed. Then, the torque examination was performed and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 5 and drawing 5.

[0037]

[Table 5]

混合ガス	表面処理の有無		N ₂ ガス 分圧比	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
N ₂ + A r	○		1 / 5	15	2020	0.53	あり
N ₂ + A r	○	○	1 / 5	15	2020	0.53	あり
N ₂ + A r		○	1 / 5	15	2060	0.52	あり
N ₂ + A r	○		1 / 4	15	2020	0.53	あり
N ₂ + H e	○	○	1 / 4	15	2020	0.52	あり
N ₂ + A r	○		1 / 2	15	2230	0.48	なし
N ₂ + A r		○	1 / 2	15	2140	0.50	なし
N ₂ + A r	○		2 / 3	15	2140	0.50	なし
N ₂ + H e	○		2 / 3	15	2190	0.49	なし
N ₂ + A r		○	2 / 3	15	2190	0.49	なし
N ₂	○	○	5 / 5	15	2280	0.47	なし
N ₂	○		5 / 5	15	2230	0.48	なし

[0038] It is N₂ so that clearly from these results. Hard facing layer with the partial pressure of gas sufficient 1 / above 2 ratio was obtained, the torque coefficient was low, and big axial tension was obtained, and generating of seizure was not accepted, either. Moreover, N₂ [high] In the case of a partial-pressure-of-gas ratio, the dry area of the front face by nitriding was not generated, either, but seizure prevention was possible.

[0039] (Example 6) Under the Li (CNO) environment, it heat-treated at 200-700 degrees C for 3 hours, and the sample was produced. Here, fluororesin coating was not performed. Then, the torque examination was performed and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 6 and drawing 6.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0040]

[Table 6]

温度 (℃)	表面処理の有無		トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット				
200	○		15	1340	0.80	あり
200		○	15	1320	0.81	あり
300	○		15	1410	0.76	あり
300		○	15	1350	0.79	あり
400	○		15	1460	0.73	あり
400	○	○	15	1450	0.74	あり
500	○		15	1450	0.74	あり
500		○	15	1490	0.72	あり
550	○		15	2140	0.50	なし
550		○	15	2180	0.49	なし
600	○		15	2140	0.50	なし
600		○	15	2230	0.48	なし
700	○		15	2280	0.47	なし
700	○	○	15	2330	0.46	なし

[0041] In the environment under the fused salt containing nitrogen, i.e., nitrogen ion existence, when heating temperature was 550 degrees C or more, the torque coefficient was low, and big axial tension was obtained, and generating of seizure was not accepted, either, so that more clearly than these results.

[0042] (Example 7) Total pressure is set to 1×10^5 Pa, and it is N₂. A partial-pressure-of-gas ratio is two thirds of N₂. In Ar gas atmosphere containing gas, furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 800 degrees C, and after that, fluororesin coating was performed and it considered as the sample. And the torque examination was performed and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 7.

[0043]

[Table 7]

混合ガス	表面処理の有無		coating	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
N ₂ + Ar	○		なし	15	2280	0.47	なし
N ₂ + Ar	○		あり	15	3240	0.33	なし
N ₂ + He		○	なし	15	2100	0.51	なし
N ₂ + He		○	あり	15	3350	0.32	なし
N ₂ + Ar		○	なし	15	2430	0.44	なし
N ₂ + Ar		○	あり	15	3150	0.34	なし
N ₂ + Ar	○	○	なし	15	2219	0.49	なし
N ₂ + Ar	○	○	あり	15	2750	0.39	なし

[0044] The torque coefficient became still smaller by fluororesin coating, big axial tension came to be obtained as compared with the case where he has no coating, and generating of seizure was not accepted, either, so that more clearly as a result.

[0045] (Example 8) Total pressure is set to 0.5×10^5 Pa to 1.5×10^5 Pa, and it is CO₂. Partial-pressure-of-gas ratios are one third of CO₂. The inside of Ar gas atmosphere containing gas, or N₂ In gas atmosphere, furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 800 degrees C, and the sample was produced. Here, fluororesin coating was not performed. The torque examination was performed after that and the existence of a torque coefficient and seizure was investigated. The result is shown in Table 8.

[0046]

[Table 8]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

混 合 ガ ス	表面処理の有無		CO ₂ ・N ₂ ガ ス 分 圧 比	全 圧 ($\times 10^5$ Pa)	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き 付き
	ボルト	ナット						
CO ₂ + Ar	○	○	1/3	0.5	15	2180	0.49	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	0.5	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + Ar		○	1/3	0.5	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	1.0	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	1.5	15	2280	0.47	なし
CO ₂ + Ar		○	1/3	1.5	15	2330	0.46	なし
N ₂	○		1	0.5	15	2680	0.40	なし
N ₂		○	1	0.5	15	2610	0.41	なし
N ₂	○		1	1.0	15	2550	0.42	なし
N ₂	○	○	1	1.5	15	2550	0.42	なし
N ₂	○		1	1.5	15	2610	0.41	なし
N ₂	○	○	1	1.5	15	2550	0.42	なし

[0047] When the partial-pressure-of-gas ratio was within the limits of this invention so that clearly from Table 8, it became clear that high axial tension is obtained and seizure does not arise.

In the case of the combination of the bolt made from titanium which has not performed (1) surface treatment, and a nut, (2) total pressure is set to 1×10^5 Pa as an example of comparison. (Example of comparison) In oxygen gas atmosphere When furnace cooling is carried out after 3-hour heat-treatment at 800 degrees C, (3) total pressure is set to 1×10^5 Pa. in Ar gas atmosphere In the case of the combination of the bolt made from titanium which gave (4) TiN coating when furnace cooling was carried out after 3-hour heat-treatment at 800 degrees C, and a nut (5) The torque test result in the case of the combination of the bolt made from titanium which processed by molybdenum disulfide and the epoxy resin, and a nut is shown in Table 9. In addition, the torque test result in the case of the example of (6) this inventions was also written together. As an example of this invention, it is CO₂. CO₂ of the partial-pressure-of-gas ratios 1/5 In Ar gas atmosphere containing gas, the sample which carried out furnace cooling was used after 3-hour heat-treatment at 800 degrees C.

[0048]

[Table 9]

条 件	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク係数値	焼き付き
1	15	1430	0.75	あり
2	—	—	—	—
3	15	1450	0.74	あり
4	15	1530	0.70	あり
5	15	1620	0.66	あり
6	15	2550	0.42	なし

[0049] Although the example 2 of comparison was removed and axial tension of the gap was [a torque coefficient is large and] small, in the example of comparison, the bird clapper became clear that make a torque coefficient small, and big axial tension is obtained, and it is hard to generate seizure by the method of the invention in this application, so that clearly from the result of Table 9. In addition, in the case of the example 2 of comparison, the weak scale layer was formed in the front face after heat-treatment, and measurement of a torque coefficient was impossible.

[0050] In addition, although the nut produced by the bolt and prime powder method which carried out cutting was used in the above-mentioned example, it does not restrict to this and the same effect is acquired also in the bolt and nut which were produced with machining.

[0051]

[Effect of the Invention] According to the invention in this application, even if it is moreover low temperature comparatively at a few process, the surface treatment method of the bolt made from titanium which can form the surface layer from which seizure can be prevented and big axial tension is obtained, or a nut is offered.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the method of a torque examination used in the example.

[Drawing 2] CO₂ Drawing showing the relation between the heating temperature at the time of the surface treatment under environment, and the obtained axial tension.

[Drawing 3] CO₂ at the time of surface treatment Drawing showing the relation between a partial-pressure-of-gas ratio and the obtained axial tension.

[Drawing 4] N₂ Drawing showing the relation between the heating temperature at the time of the surface treatment under environment, and the obtained axial tension.

[Drawing 5] N₂ at the time of surface treatment Drawing showing the relation between a partial-pressure-of-gas ratio and the obtained axial tension.

[Drawing 6] Drawing showing the relation between the heating temperature at the time of the surface treatment in the inside of fused salt, and the obtained axial tension.

[Description of Notations]

1; a bolt, 2; strain gage, 3; nut, 4; dummy block.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] CO₂ Or the surface treatment method of the bolt made from titanium characterized by heat-treating under the environment containing nitrogen and forming a hard facing layer in the bolt made from titanium, or a nut, or a nut.

[Claim 2] The environment of heat-treatment is CO₂. And N₂ They are one or more sorts of mixed-gas environment, or CO₂ among one or more sorts, and Ar and helium inside. N₂ Mixed-gas environment or N₂ The surface treatment method of the bolt made from titanium according to claim 1 characterized by being gas environment, or a nut.

[Claim 3] The surface treatment method of the bolt made from titanium according to claim 2 characterized by heating temperature being 700 degrees C or more, or a nut.

[Claim 4] CO₂ the claim 1 characterized by a partial-pressure-of-gas ratio being 1/2 or less, or a claim 3 -- the surface treatment method of the bolt made from titanium given in either, or a nut

[Claim 5] The surface treatment method of the bolt made from titanium according to claim 1 characterized by the environment of the aforementioned heat-treatment being the fused salt containing nitrogen, or a nut.

[Claim 6] The surface treatment method of the bolt made from titanium according to claim 5 characterized by heating temperature being 550 degrees C or more, or a nut.

[Claim 7] The surface treatment method of the bolt made from titanium according to claim 1 to 6 characterized by applying a fluororesin to a front face after heat-treatment, or a nut.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(4)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 9 7 6 7 6

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 11 日

(51) Int. Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	8/16			
C 2 2 C	14/00	Z		
C 2 3 C	8/20			
	8/24			
	8/28			
審査請求	未請求	請求項の数 7	OL	(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 245196

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 9 月 30 日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 深井 英明

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本
鋼管株式会社内

(72) 発明者 大内 千秋

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本
鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 チタン製ボルト又はナットの表面処理方法

(57) 【要約】

【構成】 CO_2 及び N_2 のうち 1 種以上と Ar 及び He のうち 1 種以上との混合ガス環境、あるいは CO_2 と N_2 との混合ガス環境、あるいは N_2 ガス環境下で 700°C 以上の温度で加熱処理してチタン製ボルト又はナットに表面硬化層を形成する。

【効果】 少ない工程でしかも比較的低温であっても焼き付きを防止できかつ大きな軸力が得られる表面層を形成することが可能なチタン製ボルト又はナットの表面処理方法が提供される。

heating treatment

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 CO_2 又は窒素を含む環境下で加熱処理して、チタン製ボルト又はナットに表面硬化層を形成することを特徴とするチタン製ボルト又はナットの表面処理方法。

【請求項 2】 加熱処理の環境が、 CO_2 及び N_2 のうち 1 種以上と Ar 及び He のうち 1 種以上との混合ガス環境、あるいは CO_2 と N_2 との混合ガス環境、あるいは N_2 ガス環境であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン製ボルトあるいはナットの表面処理方法。

【請求項 3】 加熱温度が 700°C 以上であることを特徴とする請求項 2 に記載のチタン製ボルトあるいはナットの表面処理方法。

【請求項 4】 CO_2 ガス分圧比が $1/2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 いずれかに記載のチタン製ボルトあるいはナットの表面処理方法。

【請求項 5】 前記加熱処理の環境が、窒素を含む溶融塩であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン製ボルトあるいはナットの表面処理方法。

【請求項 6】 加熱温度が 550°C 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載のチタン製ボルトあるいはナットの表面処理方法。

【請求項 7】 加熱処理後、表面にフッ素樹脂を塗布することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 に記載のチタン製ボルトあるいはナットの表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はチタン製ボルト又はナットの表面処理方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来ボルトやナットは、鉄鋼製のものが一般的に用いられているが、近年重量の軽減あるいはメンテナンスフリーとなる優れた耐食性という観点からチタン製のものが開発されている。しかしながら、チタン材は非常に焼き付きやすく、これを改善するために何らかの表面処理が必要となっている。また、鉄鋼に比べチタン材はヤング率が低いため、従来の鉄鋼製のものと同等の軸力を得るためには、締め付けトルクを従来に比べて大きくしなければならない。締め付けトルクを大きくした場合には、いっそう焼き付きが生じやすく、その点でも表面処理等による焼き付き防止が必要である。

【0003】 現在、チタン材に適用されている表面処理方法には、イオンプレーティングに代表される PVD (Physical Vapor Deposition) 法や CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などがある。

【0004】 また、チタンまたはチタン合金材におけるネジ部の焼き付き防止法としては、特開昭 61-184290 号公報において提案されているようにネジ部を所定の粗さに加工し、加工面に酸化層を生成させた後、この層表面に二硫化モリブデンとエポキシ樹脂からなる潤

滑被膜を形成することによりネジ部の焼き付きを防止する方法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述のチタンの表面処理方法における共通した欠点として、：(1) パッチ処理方法に限定される、(2) 処理時間が長い割には表面から深い硬化層が得られない、(3) 設備費が高い上に工数が多い、(4) 以上の結果として表面処理費用が高価となる等が挙げられる。また、硬質クロムメッキ法などの適用も考えられるが、これをチタンに適用した場合には、硬化層が薄く、耐久性や安全性に問題を有している。さらに、このようなメッキはチタン素地との密着性が低く、ボルトやナットのような摺動部分を持つ部材に適用した場合には、摺動部分で表面被膜が破壊され、チタン表面が現れて焼き付きを生じる。

【0006】 一方、上述した特開昭 61-184290 号公報で提案されている方法の場合には、難加工性のチタン材を所定の粗さまで加工しなければならず、工数が多く高価なものとなってしまう。さらに、二硫化モリブデンのような潤滑材では、屋外で風雨にさらされた場合には、徐々に潤滑材が消耗して潤滑の効果がなくなるといった不都合が生じる。

【0007】 また、本願発明者らはすでに CaCO_3 粉末を用いたバックプロセスによるチタン材の表面処理を提案している (特開昭 63-195258)。この方法は、上記従来の方法に比較して短時間処理により非常に高い表面硬度と深い硬化層が得られる利点を有している。しかしながら、(1) 表面処理温度が CaCO_3 粉末の分解温度である 898°C 以上に限定される (2) CaCO_3 粉末をバックするため工数が多くなる等の欠点を有している。

【0008】 この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、少ない工程でしかも比較的低温であっても焼き付きを防止できかつ大きな軸力が得られる表面層を形成することが可能なチタン製ボルト又はナットの表面処理方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】 本願発明は、上記の課題を解決するために、チタン製ボルトあるいはナットを CO_2 又は窒素を含む環境下で加熱処理をすることを特徴とするチタン製ボルト及びナットの表面処理方法を提供する。これにより、酸素及び炭素、又は窒素が固溶した深い表面硬化層を得ることができる。

【0010】 この場合、 CO_2 はチタン材の表面で還元されて酸素及び炭素源として働く。酸素及び炭素はいずれもチタン材に対して顕著な固溶硬化能を示す。酸素及び炭素はチタン材の α 域、 β 域の両相において固溶度が十分高く、また両元素とも侵入型元素であり拡散速度が著しく速いので、 α 域、 β 域のいずれの温度域においても従来法と比較して著しく短時間の処理により高い表面

硬度と深い硬化層が得られることとなる。そして、酸素、炭素の拡散による表面硬化層の形成であるため、該硬化層は耐剥離性に優れている。このため、ネジ部のような摺動部分での焼き付き防止に効果がある。また、窒素も酸素や炭素と同様にチタン材に対して固溶硬化能を示し、その表面硬化層も焼き付き防止の効果がある。

【0011】加熱処理の環境は、 CO_2 及び N_2 のうち1種以上と Ar 及び He のうち1種以上との混合ガス環境、あるいは CO_2 と N_2 の混合ガス環境、あるいは N_2 ガス環境であることが好ましい。Ar、He ガスはチタン材に対して不活性であり、 CO_2 分圧を下げ、 CO_2 によるチタン材の過剰酸化を防止し、表面処理後のボルト及びナットの表面荒れを防ぎ、製品としての歩留まり低下を抑制する。また、 N_2 はチタンと反応して緻密な窒化層を形成するが、 CO_2 のようにチタン材の表面を荒らすことはない。つまり、これらの Ar、He、 N_2 混合ガスの成分組成は表面荒れに影響を及ぼさず、 CO_2 分圧比が主に表面硬化特性及び表面荒れに影響を及ぼす。このため表面硬化処理後の製品の歩留まり低下を抑制するための表面荒れ防止には、 CO_2 分圧比を一定範囲内に制御することが必要であり、この値を $1/2$ 以下とすることが好ましい。

【0012】加熱処理の際のガス圧は特に限定されないが、 1.5×10^5 Pa 以下であることが好ましい。これは、使用する加熱炉の耐圧を考慮し、安全に操業可能な全圧だからである。

【0013】加熱処理の環境として、窒素を含む熔融塩もチタン材の表面に窒化物の硬化層を形成する点で、有効である。 CO_2 を含む環境での処理の場合、加熱処理はチタン材と CO_2 とを活性化し、これらの間の反応を促進させるために行う。従って、高温であるほど、 CO_2 ガスの分解が速く生じ、併せて酸素及び炭素のチタン中での拡散速度も速くなるため、深い硬化層を得ることができる。焼き付きを防止し、かつ高い軸力を得ることを目的とすると、実用的には10時間以内の硬化処理によってビッカース硬度で500以上の硬化層を深さ5 μm 以上形成することが好ましく、このような観点からは加熱温度が700℃以上であることが要求される。また、窒素ガス環境下での処理の場合にも加熱はチタン材との反応を促進するために行い、同様に高温の方が深い硬化層が得られ、同様に実用的な表面硬化層の厚さの観点から加熱温度が700℃以上であることが要求される。

【0014】また、上述のように窒素の供給源としてシアン酸リチウムのような窒素を含む熔融塩を用いることも可能であり、この場合にも、加熱処理はチタン材との反応を促進し、高温の方がより深い硬化層が得られる。この場合には、実用的な表面硬化層の厚さの観点から、加熱温度を550℃以上にすることが要求される。

【0015】本願発明の熱処理に際しては、気密性の高

い一般の熱処理炉（ピット炉や管状炉）、又は鋼の浸炭や窒化処理に用いられる工業炉を利用することができるが、これらに限定されるものではなく、種々の炉を用いることが可能である。

【0016】加熱処理の実例を挙げると、上述したピット炉、管状炉、または工業溶炉の中にチタン製ボルト及びあるいはナットを挿入後、昇温前にまず Ar、He などのチタンに対して不活性なガス、あるいはチタン材の表面荒れを起こさない N_2 を連続的に吹き込んで炉内をパージした後、所定ガス分圧比に制御された混合ガスに切り替えて、昇温し、加熱処理を行う。これにより表面硬化層が形成される。加熱硬化処理後、処理材を炉冷または急冷する。

【0017】上述したように、本願発明例におけるチタン材の表面硬化機構は、雰囲気ガス中の CO_2 ガスがチタン表面で還元され酸素と炭素に分解して、これらがチタン表面から拡散して固溶硬化によりチタン材の表面が硬化すること、あるいは窒素による表面硬化に基づいている。したがって、処理温度の制約がなく、前述したパックプロセスでは不可能であった898℃以下での処理が可能となる。

【0018】この加熱処理のままで十分に焼き付きを防止可能であり、大きなトルクにより高い軸力を得ることが可能となるが、より高い軸力を得るべくさらに大きなトルクでの締め付けを可能にするためには、熱処理後にフッ素樹脂でのコーティングを施すことが望ましい。フッ素樹脂でのコーティングにより、ボルトとナットとの表面での摩擦が抑制され、潤滑が良くなり、より一層焼き付き防止効果が大きくなるからである。

【0019】なお、本発明に係る表面処理方法が対象とするチタン材は、純チタン、チタン合金を総称するものであり、本発明の原理上合金による制約はない。また、この発明の表面処理方法は、どのような製造方法を経て製作されたチタン材製ボルトあるいはナットに対しても適用することが可能である。すなわち、溶製材を鍛造・機械加工したもの、あるいは粉末冶金法で直接ネットシェイプ成形されたものであっても同様な効果を得ることができる。更に、ボルトやナットの寸法によらず、同様の効果が得られる。このように、本願発明の特許が適用されるボルト又はナットを構成するチタン合金の種類及びプロセスによる制限がないことも本願発明の大きな特徴である。

【0020】

【実施例】以下、この発明の実施例について説明する。ここではチタン材として Ti-6%Al-4%V 合金を用い、M14のボルトに適合するナットを素粉末混合法（純チタン粉末と、マスターアロイ粉末とを混合し、この粉末を成形し、その後成形体を焼結する方法）により作製した。試料作製の際の成形圧力は、5.0 ton/cm² として、焼結は 10^{-5} Torr オーダーの真空中にお

いて1250℃で4時間加熱することにより行った。また、M14のボルトを切削加工により圧延材から作製した。

【0021】表面硬化処理は管状炉を用いて行った。この炉はCO₂、Ar、He、N₂の混合ガスを利用することが可能であり、付属のガス分析装置によりガス濃度を分析した。

【0022】焼き付き防止については、図1に示すトルク試験によって評価した。この試験はボルト1に歪みゲージ2を張り付けて、所定のトルクでナット3をボルト1に締め付け、歪みゲージ2から測定した歪の値とヤング率より、軸力を算出するものである。なお、ボルト1とナット3との間にはダミーブロック4を介在させた。この際に、トルク-歪線図より判断して、トルク15kg-mのときの軸力を求めた。また、ナットを取り外した後、ボルト及びナットの表面観察により焼き付きの有無*

*を調査した。

【0023】次に、熱処理条件を種々変化させて実験を行った結果について説明する。実験に用いたガスはCO₂、Ar、He、N₂で、全圧、CO₂ガス分圧比やN₂ガス分圧比、処理温度を制御した。このような処理材について、トルク係数値の測定、及び焼き付き評価を行った。

【0024】(実施例1)全圧を1×10⁵Pa、CO₂ガス分圧比を1/5に設定し、500℃～1000℃で3時間加熱処理後、炉冷してサンプルを作製した。ここでは、フッ素樹脂コーティングは行わなかった。その後、トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表1及び図2に示す。

【0025】

【表1】

混 合 ガ ス	表面処理の有無		加熱温度 (℃)	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き 付き
	ボルト	ナット					
CO ₂ + Ar	○		500	15	1490	0.72	あり
CO ₂ + N ₂		○	500	15	1510	0.71	あり
CO ₂ + He	○		550	15	1670	0.64	あり
CO ₂ + Ar + N ₂ + He	○	○	600	15	1780	0.60	あり
CO ₂ + Ar	○		650	15	1780	0.60	あり
CO ₂ + Ar	○		700	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar	○	○	700	15	2280	0.47	なし
CO ₂ + N ₂	○		700	15	2190	0.49	なし
CO ₂ + Ar + N ₂	○		700	15	2440	0.44	なし
CO ₂ + Ar	○		800	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar		○	800	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + N ₂	○		800	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + He	○		800	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar	○		900	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + Ar	○	○	900	15	2680	0.40	なし
CO ₂ + N ₂	○		900	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar + N ₂	○		900	15	2440	0.44	なし
CO ₂ + Ar	○		1000	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar		○	1000	15	2440	0.44	なし
CO ₂ + Ar + N ₂	○		1000	15	2490	0.43	なし

【0026】これらの結果から明らかなように、加熱温度が700℃以上の場合には、トルク係数が低く、大きな軸力が得られ、また焼き付きの発生も認められなかった。しかしながら、加熱温度が700℃より低い場合には、トルク係数が高く、700℃以上の場合と同等の軸力を得るためには、大きなトルクを必要とし、700℃

以上の場合と同等のトルクで焼き付きの発生が認められた。

【0027】(実施例2)全圧を1×10⁵Paに設定し、CO₂ガス分圧比を1/50～2/3と変化させ、800℃で3時間加熱処理後、炉冷してサンプルを作製した。ここではフッ素樹脂コーティングは行わなかつ

た。その後、トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表2及び図3に示す。* 【0028】

混 合 ガ ス	表面処理の有無		C O ₂ ガ ス 分 圧 比	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き 付き
	ボルト	ナット					
CO ₂ + Ar	○		1/50	15	2180	0.49	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/50	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + Ar + N ₂	○		1/50	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar	○		1/20	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + He		○	1/20	15	2280	0.47	なし
CO ₂ + Ar + He	○	○	1/20	15	2330	0.46	なし
CO ₂ + Ar	○		1/10	15	2680	0.40	なし
CO ₂ + Ar		○	1/10	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + He	○		1/10	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar	○		1/5	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar		○	1/5	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/5	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar		○	1/3	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/3	15	2680	0.40	なし
CO ₂ + Ar	○		1/2	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar		○	1/2	15	2190	0.49	なし
CO ₂ + N ₂	○		1/2	15	2090	0.49	なし
CO ₂ + Ar	○	○	3/5	15	1470	0.73	あり
CO ₂ + Ar	○		3/5	15	1510	0.71	あり
CO ₂ + He	○		2/3	15	1450	0.74	あり
CO ₂ + N ₂	○		2/3	15	1430	0.75	あり

【0029】これらの結果から明らかなように、CO₂ ガス分圧比が1/50でも十分な硬化層が得られ、トルク係数は低く、焼き付き防止に効果があることが確認された。しかしながら、CO₂ ガス分圧比が1/2を超えた場合には、酸化により表面が荒れ、円滑なナットの締め付けが行えず焼き付きが生じた。

【0030】（実施例3）全圧を 1×10^5 Pa、CO

₂ ガス分圧比が1/5のCO₂ ガスを含むArガス環境中で、800℃で3時間加熱処理後、炉冷し、その後、フッ素樹脂コーティングを行い、サンプルとした。そして、トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表3に示す。

【0031】

【表3】

混 合 ガ ス	表面処理の有無		coating	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
CO ₂ + Ar	○		なし	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + Ar	○		あり	15	2820	0.38	なし
CO ₂ + Ar		○	なし	15	2610	0.41	なし
CO ₂ + Ar		○	あり	15	2900	0.37	なし
CO ₂ + N ₂	○		なし	15	2550	0.42	なし
CO ₂ + N ₂	○		あり	15	2750	0.39	なし
CO ₂ + Ar	○	○	なし	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar	○	○	あり	15	2750	0.39	なし

【0032】この結果から明らかなように、フッ素樹脂コーティングによりトルク係数はいっそう小さくなり、コーティング無しの場合に比較して大きな軸力が得られるようになり、焼き付きの発生も認められなかった。

【0033】（実施例4）全圧を 1×10^5 Paとし、N₂ ガス分圧比が2/3のN₂ ガスを含みArガス又は 20 Heガス環境に設定し、400～1000℃で3時間加*

*熱処理後、炉冷してサンプルを作製した。ここではフッ素樹脂コーティングは行わなかった。その後、トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表4及び図4に示す。

【0034】

【表4】

混 合 ガ ス	表面処理の有無		加熱温度 (℃)	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
N ₂ + Ar	○		400	15	1390	0.77	あり
N ₂ + He		○	400	15	1400	0.77	あり
N ₂ + Ar	○		500	15	1490	0.72	あり
N ₂ + Ar	○	○	500	15	1450	0.74	あり
N ₂ + Ar	○		600	15	1490	0.72	なし
N ₂ + Ar	○	○	600	15	1490	0.72	なし
N ₂ + Ar	○		700	15	2140	0.50	なし
N ₂ + He		○	700	15	2180	0.49	なし
N ₂ + He	○		800	15	2230	0.48	なし
N ₂ + Ar	○		800	15	2280	0.47	なし
N ₂ + Ar	○		900	15	2280	0.47	なし
N ₂	○	○	1000	15	2280	0.47	なし

【0035】これらの結果から明らかなように、加熱温度が700℃以上の場合には、トルク係数が低く、大きな軸力が得られ、また焼き付きの発生も認められなかった。しかしながら、加熱温度が700℃より低い場合には、トルク係数が高く、700℃以上の場合と同等の軸力を得るためには、大きなトルクを必要とする。さらに700℃以上の場合と同等のトルクで焼き付きの発生が認められた。

【0036】（実施例5）全圧を 1×10^5 Paとし、N₂ ガス分圧比を1/5～5/5に設定し、700℃で3時間加熱処理後、炉冷してサンプルを作製した。ここではフッ素樹脂コーティングは行わなかった。その後、トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表5及び図5に示す。

【0037】

【表5】

混合ガス	表面処理の有無		N ₂ ガス分圧比	トルク(kg-m)	軸力(kgf)	トルク係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
N ₂ + Ar	○		1/5	15	2020	0.53	あり
N ₂ + Ar	○	○	1/5	15	2020	0.53	あり
N ₂ + Ar		○	1/5	15	2060	0.52	あり
N ₂ + Ar	○		1/4	15	2020	0.53	あり
N ₂ + He	○	○	1/4	15	2020	0.52	あり
N ₂ + Ar	○		1/2	15	2230	0.48	なし
N ₂ + Ar		○	1/2	15	2140	0.50	なし
N ₂ + Ar	○		2/3	15	2140	0.50	なし
N ₂ + He	○		2/3	15	2190	0.49	なし
N ₂ + Ar		○	2/3	15	2190	0.49	なし
N ₂	○	○	5/5	15	2280	0.47	なし
N ₂	○		5/5	15	2230	0.48	なし

【0038】これらの結果から明らかなように、N₂ ガス分圧が1/2比以上で十分な表面硬化層が得られ、トルク係数が低く、大きな軸力が得られ、また焼き付きの発生も認められなかった。また、高いN₂ ガス分圧比の場合でも、窒化による表面の荒れは発生せず、焼き付き防止は可能であった。

【0039】(実施例6) Li (CNO) 環境下で、2*

* 00~700℃で3時間加熱処理してサンプルを作製した。ここではフッ素樹脂コーティングは行わなかった。その後、トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表6及び図6に示す。

【0040】

【表6】

温度(℃)	表面処理の有無		トルク(kg-m)	軸力(kgf)	トルク係数値	焼き付き
	ボルト	ナット				
200	○		15	1340	0.80	あり
200		○	15	1320	0.81	あり
300	○		15	1410	0.76	あり
300		○	15	1350	0.79	あり
400	○		15	1460	0.73	あり
400	○	○	15	1450	0.74	あり
500	○		15	1450	0.74	あり
500		○	15	1490	0.72	あり
550	○		15	2140	0.50	なし
550		○	15	2180	0.49	なし
600	○		15	2140	0.50	なし
600		○	15	2230	0.48	なし
700	○		15	2280	0.47	なし
700	○	○	15	2330	0.46	なし

【0041】これらの結果より明らかなように、窒素を含む熔融塩、すなわち窒素イオン存在下の環境では、加熱温度が550℃以上の場合に、トルク係数が低く、大きな軸力が得られ、また焼き付きの発生も認められな

った。

【0042】(実施例7) 全圧を 1×10^5 Paとし、N₂ ガス分圧比が2/3のN₂ ガスを含むArガス雰囲気中で、800℃で3時間加熱処理後、炉冷し、その

後、フッ素樹脂コーティングを行い、サンプルとした。
そして、トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表7に示す。

*【0043】

【表7】

*

混合ガス	表面処理の有無		coating	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き付き
	ボルト	ナット					
N ₂ + Ar	○		なし	15	2280	0.47	なし
N ₂ + Ar	○		あり	15	3240	0.33	なし
N ₂ + He		○	なし	15	2100	0.51	なし
N ₂ + He		○	あり	15	3350	0.32	なし
N ₂ + Ar		○	なし	15	2430	0.44	なし
N ₂ + Ar		○	あり	15	3150	0.34	なし
N ₂ + Ar	○	○	なし	15	2219	0.49	なし
N ₂ + Ar	○	○	あり	15	2750	0.39	なし

【0044】この結果より明らかなように、フッ素樹脂コーティングによりトルク係数は一層小さくなり、コーティング無しの場合に比較して大きな軸力が得られるようになり、焼き付きの発生も認められなかった。

【0045】(実施例8)全圧を 0.5×10^5 Paから 1.5×10^5 Paとし、CO₂ ガス分圧比が1/3のCO₂ ガスを含みArガス雰囲気中で、あるいはN₂ ※

※ガス雰囲気中で800℃で3時間加熱処理後、炉冷してサンプルを作製した。ここではフッ素樹脂コーティングは行わなかった。その後トルク試験を行い、トルク係数及び焼き付きの有無を調査した。その結果を表8に示す。

【0046】

【表8】

混合ガス	表面処理の有無		CO ₂ ・N ₂ ガス 分圧比	全圧 ($\times 10^5$) Pa	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク 係数値	焼き 付き
	ボルト	ナット						
CO ₂ + Ar	○	○	1/3	0.5	15	2180	0.49	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	0.5	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + Ar		○	1/3	0.5	15	2230	0.48	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	1.0	15	2140	0.50	なし
CO ₂ + Ar	○		1/3	1.5	15	2280	0.47	なし
CO ₂ + Ar		○	1/3	1.5	15	2330	0.46	なし
N ₂	○		1	0.5	15	2680	0.40	なし
N ₂		○	1	0.5	15	2610	0.41	なし
N ₂	○		1	1.0	15	2550	0.42	なし
N ₂	○	○	1	1.5	15	2550	0.42	なし
N ₂	○		1	1.5	15	2610	0.41	なし
N ₂	○	○	1	1.5	15	2550	0.42	なし

【0047】表8から明らかなように、ガス分圧比が本発明の範囲内であれば、高い軸力が得られ、かつ焼き付きが生じないことが判明した。

(比較例) 比較例として、(1) 表面処理を施していないチタン製ボルト及びナットの組み合わせの場合、

(2) 全圧を 1×10^5 Paとし、酸素ガス雰囲気中

で、800℃で3時間加熱処理後、炉冷した場合、

(3) 全圧を 1×10^5 Paとし、Arガス雰囲気中で、800℃で3時間加熱処理後、炉冷した場合、

(4) TiNコーティングを施したチタン製ボルト及びナットの組み合わせの場合、(5) 二硫化モリブデンとエポキシ樹脂で処理を施したチタン製ボルト及びナット

の組み合わせの場合におけるトルク試験結果を表9に示す。なお、(6)本発明例の場合のトルク試験結果も併記した。本発明例として、CO₂ ガス分圧比1/5のCO₂ ガスを含むArガス雰囲気中で、800℃で3時間

条 件	トルク (kg-m)	軸力 (kgf)	トルク係数値	焼き付き
1	15	1430	0.75	あり
2	—	—	—	—
3	15	1450	0.74	あり
4	15	1530	0.70	あり
5	15	1620	0.66	あり
6	15	2550	0.42	なし

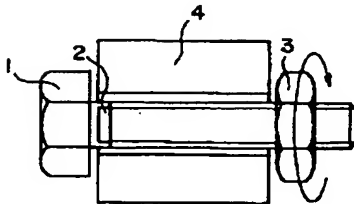
【0049】表9の結果から明らかなように、比較例では比較例2を除いていずれもトルク係数が大きく軸力が小さかったが、本願発明の方法によって、トルク係数を小さくして大きな軸力が得られ、また焼き付きも発生しにくくなることが判明した。なお、比較例2の場合には、加熱処理後に表面に脆い酸化スケール層が形成され、トルク係数の測定は不可能であった。

【0050】なお、上記実施例では、切削加工したボルト及び素粉末法で作製したナットを用いたが、これに限るものではなく、たとえば機械加工によって作製したボルトやナットにおいても同様の効果が得られる。

【0051】

【発明の効果】本願発明によれば、少ない工程でしかも比較的低温であっても焼き付きを防止できかつ大きな軸力が得られる表面層を形成することが可能なチタン製ボルト又はナットの表面処理方法が提供される。

【図1】



加熱処理後、炉冷したサンプルを用いた。

【0048】

【表9】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いたトルク試験の方法を示す図。

【図2】CO₂ 環境下での表面処理時の加熱温度と得られた軸力との関係を示す図。

【図3】表面処理時のCO₂ ガス分圧比と得られた軸力との関係を示す図。

【図4】N₂ 環境下での表面処理時の加熱温度と得られた軸力との関係を示す図。

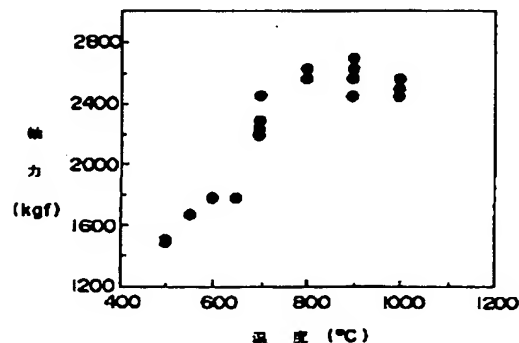
【図5】表面処理時のN₂ ガス分圧比と得られた軸力との関係を示す図。

【図6】溶融塩中での表面処理時の加熱温度と得られた軸力との関係を示す図。

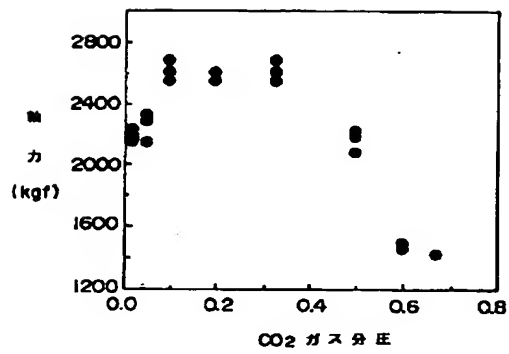
【符号の説明】

1 ; ボルト、2 ; 歪ゲージ、3 ; ナット、4 ; ダミーブロック。

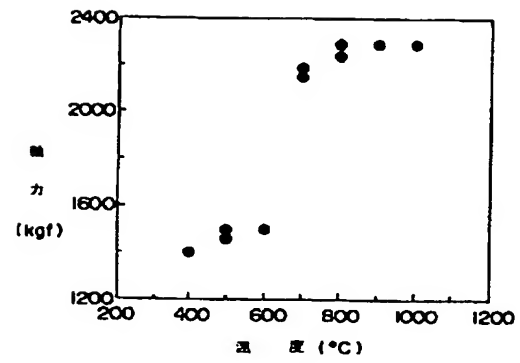
【図2】



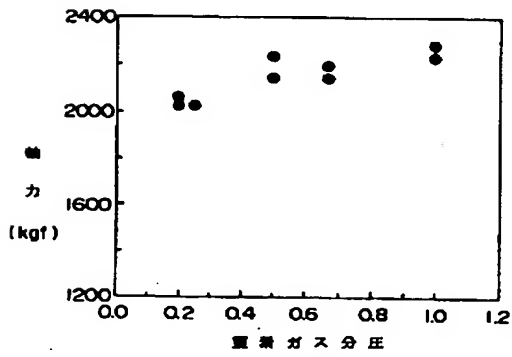
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

